

10/530929

11 APR 2005

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1968-12201P [01]

**Title :**

Reacting monoolefin copolymers containing 5-100 double bonds per 1000 C atoms with nitrogen-oxygen compounds, and subjecting the treated copolymer to hydrogenat

**Derwent Classes :**

A00

**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

DE1298711 A 0 DW1968-01 \*

**Abstract :**

DE1298711 A

Reacting monoolefin copolymers containing 5-100 double bonds per 1000 C atoms with nitrogen-oxygen compounds, and subjecting the treated copolymer to hydrogenation. Suitable nitrogen-oxygen compounds are nitrogen peroxide, nitrous anhydride, nitrosyl chloride, nitrogen dioxide and nitrosyl bromide. Reaction is carried out at 0 deg.-100 deg.C. using slight excess of the nitrogen-oxygen compound and optionally using a diluent. In an example, the copolymer is a propylene-acetylene copolymer.

**Update Basic :**

1968-01

Search statement 7

BEST AVAILABLE COPY

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 08 f

D 01 f

C 08 f

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/08

29 b, 3/60

39 b4, 47/04

⑩

⑪

⑫

⑫2

④4

# Auslegeschrift 1 298 711

Aktenzeichen:

P 12 98 711.0-44 (B 73501)

Anmeldetag:

13. September 1963

Auslegetag:

3. Juli 1969

Ausstellungspriorität:

—

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

—

③3

Land:

—

③1

Aktenzeichen:

—

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung modifizierter Monoolefinmischpolymerisate

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter:

—

⑦2

Als Erfinder benannt:

Stedefeder, Dr. Joachim, 6840 Lampertsheim;  
Däuble, Dr. Manfred, 6710 Frankenthal

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DI 1 298 711

Es ist bekannt, daß man die Anfärbbarkeit von Olefinpolymerisaten, wie Polypropylen, verbessern kann, indem man Olefinpolymerisaten olefinisch ungesättigte Monomere aufpolymerisiert. Verwendet man dabei als olefinisch ungesättigte Monomere solche, die wie Acrylamid, N-vinyl-pyrrolidon oder Vinylpyridin basisch reagierende Gruppen enthalten, so erhält man bei den bekannten Verfahren Olefinpolymerisate, die mit Farbstoffen, die saure Gruppen, z. B. Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen, aufweisen, besser angefärbt werden können als nicht modifizierte Olefinpolymerisate. Dabei werden jedoch die olefinisch ungesättigten Monomeren im allgemeinen auf die Oberfläche von geformten Gebilden aus den Olefinpolymerisaten, z. B. auf Fäden aus Polypropylen, aufpolymerisiert. Diese Verfahren zum Modifizieren von Olefinpolymerisaten sind jedoch vor allem wegen der aufzupolymerisierenden Monomeren unwirtschaftlich, und die Struktur der Olefinpolymerisate wird erheblich verändert.

Es ist außerdem bekannt, daß man Olefinpolymerisate, wie Polyäthylen und Polypropylen, modifizieren und dadurch ihre Anfärbbarkeit verbessern kann, indem man sie unter Bestrahlung mit energiereichen Strahlen mit Nitrosylchlorid, Nitrosylschwefelsäure, Salpetersäure oder Mischungen aus Oxyden des Stickstoffs mit Halogenen behandelt. Auch dieses Verfahren ist jedoch unwirtschaftlich, und die Polymerisate werden in unerwünschter Weise verändert.

Außerdem ist es bekannt, daß man die Anfärbbarkeit von Polyolefinen verbessern kann, indem man sie zunächst in Gegenwart von Sauerstoff mit überschüssigem Phosphortrichlorid behandelt und die Reaktionsprodukte dann mit Ammoniak umsetzt. Dabei erhält man Polyolefine, die mit saure Gruppen aufweisenden Farbstoffen gut angefärbt werden können. Dieses Verfahren ist jedoch verhältnismäßig umständlich, und die Abtrennung von Lösungsmitteln und überschüssigem Phosphortrichlorid nach der Umsetzung ist mit einem nachteilig großen technischen Aufwand verbunden.

Es wurde nun gefunden, daß man modifizierte Monoolefinmischpolymerisate, die durch saure Gruppen enthaltende Farbstoffe sehr echt gefärbt werden können, durch Umsetzen von Monoolefinmischpolymerisaten mit Oxyden des Stickstoffs oder mit Nitrosylverbindungen herstellen kann, indem man die Umsetzung mit 5 bis 100 Doppelbindungen je 1000 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoolefinmischpolymerisaten durchführt und die Umsetzungsprodukte hydriert.

Die für das Verfahren als Ausgangsprodukte geeigneten Olefincopolymerisate können in üblicher Weise besonders durch Mischpolymerisation oder durch Blockcopolymerisation von überwiegenden Mengen Monoolefinen, wie Äthylen, Propylen, Buten-1 und 4-Methylpenten-1, mit Triolefinen, wie 3-Methylheptatrien-1,4,6, trans,trans,cis-Cyclododecatrien-1,5,9, oder Acetylenen, wie besonders Acetylen, unter Verwendung von Katalysatoren aus Alkylaluminiumverbindungen, wie Triäthylaluminium oder Diäthylaluminiumchlorid, und Verbindungen der Metalle der IV. bis VIII. Nebengruppe, wie besonders Titanhalogeniden, z. B. Chloriden des dreiwertigen Titans, hergestellt sein. Die Herstellung derartiger, Doppelbindungen enthaltender Olefincopolymerisate ist z. B. in der belgischen Patentschrift 636 945 beschrieben. Für das Verfahren eignen sich besonders Olefincopolymeri-

sate, die auf 1000 Kohlenstoffatome 10 bis 100 Doppelbindungen enthalten. Auch Blockcopolymerisate von Olefinen mit Acetylenen, die 5 bis 100 Doppelbindungen je 1000 Kohlenstoffatome enthalten, eignen sich als Ausgangsstoffe für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung.

Von ganz besonderem Interesse für das Verfahren sind Olefincopolymerisate mit 10 bis 100 Doppelbindungen je 1000 Kohlenstoffatome, die durch Mischpolymerisation von überwiegenden Mengen Propylen mit Acetylen hergestellt worden sind.

Als Oxyde des Stickstoffs, die mit den Olefinpolymerisaten umgesetzt werden, kommen z. B. Stickstoffmonoxyd, besonders Stickstoffdioxid und Distickstofftrioxyd, und als Nitrosylverbindungen, Nitrosylchlorid oder Nitrosylbromid in Frage.

Die Umsetzung der Olefinpolymerisate mit den genannten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 50°C, vorgenommen. Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln vorgenommen werden. Als Verdünnungsmittel kommen z. B. Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthylen und flüssiges Schwefeldioxyd in Betracht.

Bei der Umsetzung können die genannten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen im Über- oder Unterschub verwendet werden. Im allgemeinen verwendet man dabei einen geringen Überschub der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Ein Überschub dieser Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen kann nach der Umsetzung leicht von den Umsetzungsprodukten abgetrennt werden. Bei den Umsetzungsprodukten handelt es sich um praktisch farblose Stoffe, wenn man bei der Umsetzung äquivalente Mengen oder einen Überschub der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen verwendet.

Die Umsetzungsprodukte aus den Olefinpolymerisaten und den genannten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen werden gemäß dem Verfahren hydriert. Dabei kann unter Verwendung üblicher Hydrierungskatalysatoren bei Normaldruck oder auch unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Als Hydrierungskatalysatoren eignen sich z. B. Raney-Nickel und -Kobalt, Palladium, Platin sowie Metallhydride und metallorganische Verbindungen, wie Diäthylaluminiumhydrid und Triäthylbor.

Die Hydrierung kann aber auch in besonderen Fällen, z. B. bei Anwendung verhältnismäßig hoher Wasserstoffdrücke, ohne Mitverwendung von Katalysatoren durchgeführt werden. Die Hydrierung kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen vorgenommen werden, und man kann dabei in Gegenwart oder in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln arbeiten. Beispielsweise können die Umsetzungsprodukte aus den Olefinpolymerisaten und den genannten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen bei der Hydrierung in Verdünnungsmitteln, wie Methanol, Benzol und Leichtbenzin, suspendiert werden. Es ist aber auch möglich, daß man die Hydrierung in einer Wirbelschicht durchführt. Bei der Hydrierung können die Reaktionsprodukte aus den Olefinpolymerisaten und den genannten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen aber auch in gelöster Form vorliegen. Die praktisch farblosen Hydrierungsprodukte können gegebenenfalls leicht von den Lösungs- oder Verdünnungsmitteln abgetrennt werden.

Bei dem Verfahren erhält man Formmassen auf Basis von Olefincopolymerisaten, die Aminogruppen

aufweisen. Ihr Gehalt an Stickstoff beträgt im allgemeinen etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent. Die Formmassen können besonders echt mit Farbstoffen, die saure Gruppen enthalten, angefärbt werden. Derartige Farbstoffe sind z. B. die der Colour-Index-Nr. 22 890, 15 706 und 59 825.

Die Formmassen eignen sich zur Herstellung von geformten Gebilden, wie besonders Folien und Fasern.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die darin angegebenen Volumteile verhalten sich zu den Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

#### Beispiel 1

500 Teile eines Blockcopolymerisats aus Propylen und Acetylen, das auf 1000 Kohlenstoffatome etwa 12 konjugierte Doppelbindungen enthält und blau gefärbt ist, werden bei Raumtemperatur mit 100 Teilen Distickstofftetroxyd unter Rühren behandelt. In dem Blockcopolymerisat sind die Segmente, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, durch längere gesättigte Kohlenstoffketten voneinander getrennt. Nach etwa 1 Stunde ist die Umsetzung zwischen dem Blockcopolymerisat und dem Distickstofftetroxyd beendet und das Blockcopolymerisat praktisch farblos geworden. Es wird nun mit Methanol gewaschen und dann bei 70°C unter vermindertem Druck getrocknet. Das erhaltene Umsetzungsprodukt ist schwach gelb gefärbt und weist einen Stickstoffgehalt von 1,2 Gewichtsprozent auf.

Zur Hydrierung werden 100 Teile des erhaltenen Umsetzungsproduktes in 500 Volumteilen Methanol suspendiert und zu der Suspension 1 Teil Raney-Nickel gefügt. Man hydriert dann bei 50°C bei einem Wasserstoffdruck von 10 atü. Zur Abtrennung des Hydrierungsproduktes vom Katalysator wird unter Zusatz von 20 Volumteilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde gerührt und dann flüssige und feste Anteile des Reaktionsgemisches in üblicher

Weise voneinander getrennt. Man wäscht das feste Reaktionsprodukt mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Methanol und Wasser und erhält eine Formmasse, die Aminogruppen aufweist. Die Formmasse kann mit Vorteil zur Herstellung von Fasern verwendet werden.

Daraus hergestellte Fasern können z. B. wie folgt gefärbt werden: Man behandelt 100 Teile der Fasern in einer Flotte, die in 4000 Teilen Wasser einen Teil Farbstoff C.I. Nr. 15 706, 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure und einen Teil eines in üblicher Weise hergestellten Anlagerungsproduktes von 60 Teilen Äthylenoxyd an einen Teil Stearylalkohol enthält, 2 Stunden bei Siedetemperatur. Der Farbstoff zieht dabei gut auf die Fasern auf, und man erhält eine tiefblaue Färbung, die eine hohe Reib- und Lichtechtheit aufweist.

#### Beispiel 2

100 Teile eines Blockcopolymerisates aus Propylen und 3-Methylheptatrien-1,4,6 werden bei Raumtemperatur 1 Stunde in Gegenwart von 20 Teilen Nitrosylchlorid gerührt. Danach wird mit Methanol gewaschen und das Reaktionsprodukt bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt enthält 0,56 Gewichtsprozent Stickstoff und 1,5 Gewichtsprozent Chlor. Man hydriert dann, wie im Beispiel 1 angegeben, und erhält eine Formmasse, die sehr echt angefärbt werden kann.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung modifizierter Monoolefinmischpolymerisate durch Umsetzen von Monoolefinmischpolymerisaten mit den Oxyden des Stickstoffs oder mit Nitrosylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit 5 bis 100 Doppelbindungen je 1000 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoolefinmischpolymerisaten durchführt und die Umsetzungsprodukte hydriert.



PROBEN F. A.

2300924/34

3333

54 b 4 / 15

516. 1298711. Paul Rintelben, Wür-  
den 23. Papierbeutel mit Stoffeinslage  
(Metzgerwebe) als Jumentfutter. 28. 3. 31.  
N. 10745.

eingetr.  
Nr. 1298711 \* 19.4.34

Bek.gem. - 3 6. 31

Paul Finkeldey

München 23

P.A. 257927\*10.4.34

, den 26.3.34.

Zweitschrift.

Der kombinierte Papierbeutel  
mit Stoffeinlage als Innenfutter.

Erläuterung:

Es werden in Deutschland jährlich

Hunderte Millionen Papierbeutel  
für Mehl und sonstige Lebensmittel

verwendet. Der Gesamtjahresumsatz darin dürfte mit

Dreissig Millionen Reichsmark  
nicht zu hoch gegriffen sein.

Ein Papierbeutel als billigstes Verpackungsmaterial  
ist nach Gebrauch wertlos!

Der kombinierte Papierbeutel mit Stoffeinlage als Innenfutter soll  
darin nun eine Änderung schaffen. Die Vorteile dieses neuen Beutels  
auch auf volkswirtschaftlichem Gebiete gegenüber dem Beutel aus reinem  
Papier sind folgende :

1. Durch ein Gewebe als Innenfutter erhält der Beutel eine grössere  
Haltbarkeit. Wenn wirklich die äussere Papierhülle zerreisst, ist  
der Inhalt immer noch durch das Stofffutter geschützt.

2. Der Preis für diesen kombinierten Papierbeutel ist nur ganz ge-  
ringfügig höher.

3. Das Gewebe als Innenfutter:

Bei Ausführung a lt. Muster ist die Stoffeinlage als Innenfutter  
sichtbar.

Bei Ausführung b lt. Muster ist die Stoffeinlage als Zwischenfutter  
unsichtbar,

kann von den Hausfrauen als Spültuch verwendet werden. Dieses Spül-  
tuch hat für die Hausfrauen den gleichen Kaufwert, der für den  
ganzen Beutel zu veranschlagen ist.

4. Vom volkswirtschaftlichem Standpunkt das Wichtigste:

Durch die Stoffeinlage werden in die Millionen Meter Gewebe benötigt.  
Dadurch bekommt die Textil Industrie für einen neuen Artikel Be-  
schäftigung, die jährlich hohe Summen an Arbeitslöhnen aufbringt.

-0-0-0-

b.w.

3

Zu den 4 vorgenannten Punkten sei noch festgestellt, dass es in der Sackbranche schon üblich ist,

Säcke aus Gewebe (Jute oder Baumwolle)  
mit Papier zu kaschieren oder zu füttern,

um eine bessere Dichtheit des Gewebes zu erzielen bzw. um den Inhalt gegen Eindringen von Staub und Nässe zu schützen.

Bei dem kombinierten Papierbeutel mit Stoffeinlage als Innenfutter  
handelt es sich um das Gegenteil !

Der Papierbeutel wird mit Stoff gefüttert, der nach Entleerung des Papiers noch einem Verwendungszweck zugeführt werden kann.

Es ist also der Gedanke verwirklicht, einen billigen Papierbeutel zu schaffen, der nach Entleerung nicht wertlos ist.

D i e s e I d e e i s t n e u !

Schutz-Anspruch:

Papierbeutel aus xbeliebigem Papier  
in beliebiger Form oder beliebiger Grösse

mit Stoffeinlage (Gewebeart unbegrenzt)

als Innenfutter !

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**